

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-221511

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>C 08 F 222/06  
216/18

識別記号

MLT  
MKY

庁内整理番号

7242-4 J  
6904-4 J

④ 公開 平成3年(1991)9月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法

⑭ 特 願 平2-18749

⑮ 出 願 平2(1990)1月29日

⑯ 発 明 者 小 川 浩 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑰ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地  
会社

明 細 書

## 1. 発明の名称

無水マレイン酸-メチルビニルエーテル  
共重合体の分子量制御方法

## 2. 特許請求の範囲

無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造する際、反応に供される無水マレイン酸の全量を反応器に仕込み、メチルビニルエーテルを上記全量の無水マレイン酸に対して0.1~1.0当量/時間の速度で添加することを特徴とする無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法に関する。

さらに詳しくは、重合反応において、重合反応中に一方のモノマーであるメチルビニルエーテルを連続して仕込み、その仕込み量を調節すること

により容易に分子量を制御することができる無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法に関する。

無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体は直鎖状の水溶性の高分子電解質化合物である。

最近では人体に対する無毒性、長期間にわたる安定性、粘着性、凝集性、保水性、剥離性などが優れているため貼付剤(パップ剤)や接着剤、洗剤の固着防止剤、スプレー式毛髪固定剤、合成洗剤のビルダーなどとして、幅広い産業分野で応用されている。

特に低分子量の共重合体を各種アルコールと反応させたものがこれら用途に用いられている。

(従来技術)

従来、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体は、特公昭45-29193号公報に開示されているように出発原料モノマーである無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを一括して反応器に仕込み、ベンゼン等の溶媒を用い、オートクレープ中において、ラジカル共重合反応により

製造していた。

次いで、得られたポリマーを、スラリー状で反応器から取り出し、溶媒を除去することにより、粉末状の共重合体を製造するか、もしくは、溶媒を用いずに過剰のメチルビニルエーテル中に溶解した無水マレイン酸を、粉末床の中で激しく転動させながら重合させ反応終了後、過剰のビニルエーテルモノマーを留去することにより共重合体を製造していた。

また、特開昭64-14222号公報にはメチルビニルエーテルを溶媒として用いて加圧下で重合を行ない、粉末の共重合体を製造する方法が開示されている。

また、同公報には1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンと塩化メチレンの混合溶媒を用いた方法も開示されている。

いずれの方法においてもモノマーの一つであるメチルビニルエーテルは重合開始前に一括して仕込んだ後重合反応を行っていた。

無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合

体を製造する場合、メチルビニルエーテルは沸点5℃の揮発性の液体であるため好ましい重合温度である60～80℃においては気体の状態である。

気体のメチルビニルエーテルを反応系内に保持するために、反応は密閉系で行わなければならないかもしくは常圧系において蒸発してロスする量を捕うだけの過剰のメチルビニルエーテルを仕込む必要がある。

比較的低分子量のグレードのものを製造するには重合開始剤の仕込み量、重合温度、連鎖移動剤の添加量をコントロールする方法がある。

(発明が解決しようとする課題)

上記いくつかの分子量コントロール方法の中で、反応開始剤を用いてコントロールする場合、反応開始剤(例えばラウリルパーオキシドなど)を多量に用いる必要があった。

具体的には生成してくる無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体に対して例えばラウリルパーオキシドなどを1～3%使用していた。

したがって、ラウリルパーオキシドなどが製

品である無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体中に必然的に混入したまま市場に出される。また、多量に用いると反応が急激に進行し、発熱するため除熱装置を大容量にする必要があった。重合温度によりコントロールする方法は使用する溶剤の沸点以上に上げるには高圧設備を必要とする。

また、連鎖移動剤を使用して分子量のコントロールをするには連鎖移動剤の種類を用途によって選定する必要がある。

たとえば代表的な連鎖移動剤であるチオール系を使用した場合、硫黄成分が製品中に混入するので好ましくない。

上記のような状況に鑑み本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成させた。

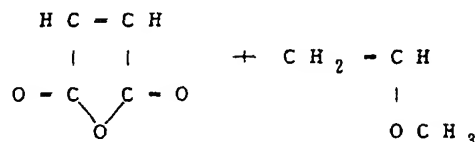
(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は

「無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造する際、反応に供される無水マレイン酸の全量を反応器に仕込み、メチルビニルエーテル

を上記全量の無水マレイン酸に対して0.1～1.0当量/時間の速度で添加することの特徴とする無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法」である。

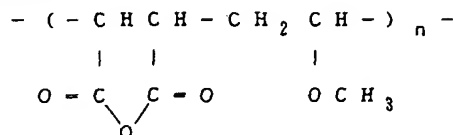
因みに、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造する際の反応式は以下のように示される。



溶媒

→

重合開始剤



[nは10～100000の範囲であり、重合開

始剤の仕込み量やメチルビニルエーテルモノマーの添加速度、重合温度、連鎖移動剤の添加量をコントロールすることによってコントロールすることができる]

以下に本発明の「無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法」について詳細に説明する。

原料をまず重合槽仕込んで重合反応を行う。

この重合槽では、通常はベンゼンを製品である共重合体の分散溶媒として使用し、出発原料モノマーである無水マレイン酸およびメチルビニルエーテルを仕込んでラジカル重合開始剤の存在下、ラジカル共重合反応させる。

本発明は事前に全量仕込まれた一方のモノマーである無水マレイン酸に対してある一定の範囲の仕込み速度でもう一方のモノマーであるメチルビニルエーテルを仕込むところに特徴がある。

メチルビニルエーテルは40～80℃の反応温度において気体であるので従来は全仕込量を一括で仕込んだのち重合反応を密閉加圧系で行うなど

の努力をしていた。

本発明のポイントは、常圧開放系において反応缶底部より重合反応中連続してメチルビニルエーテルを全仕込量の無水マレイン酸に対して0.01～1.0当量/時間の速度で添加することにより耐圧を要求される反応缶を用いることなく無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造するところにある。

さらに連続して仕込むメチルビニルエーテルの仕込み速度を変化させることにより任意の分子量を持つ無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造することが可能であるところにある。

メチルビニルエーテルの仕込み速度は単位時間当たりに反応器に連続して仕込まれるメチルビニルエーテルのモル数とあらかじめ反応器に仕込んだ無水マレイン酸のモル数に対するモル比であらわす。

メチルビニルエーテルの仕込み速度は目的とする無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量や反応溶媒に対するメチルビニルエー

テルの溶解量等によって異なるが、0.1～1.0当量/時間である。

さらに望ましくは、0.1～0.3モル当量/時間である。

メチルビニルエーテルの仕込量が連続して0.1モル当量/時間以下の場合、反応時間が長くなるので都合が悪い。

また、連続して1.0モル当量/時間を超える場合は、反応に関与せずに溶媒液面より気化するメチルビニルエーテルが多くなり不経済である。

仕込まれた無水マレイン酸のモル数に対するメチルビニルエーテルのモル比が1/2～2/3の段階まではメチルビニルエーテルの添加を中断させない方がよい。

本発明で述べる無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量は、実際には比粘度によって測定されたものとする。

比粘度の測定方法は、以下のとおりである。

共重合体のメチルエチルケトンを溶媒に用いた1%（重量/容量、25℃）濃度の溶液を調整し

JISK6726で規定された毛细管粘度計を用いて、25℃における落下時間を測定して以下の計算式により計算する。

$$\text{比粘度} = \frac{A - B}{B}$$

ただし、上記の計算式において、

A = 共重合体溶液についての落下時間測定値

B = 溶媒についての落下時間測定値

である。

なお、比粘度の値は同一構造単位を有する高分子については分子量が増すほど高くなるので、一般的に高分子の分子量を相対的にあらわす基準として広く利用されている。

本発明の分子量制御方法で得られる無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量（比粘度）は第1図に示される範囲となる。

第1図において横軸は重合反応中連続して仕込まれるメチルビニルエーテルの仕込み速度である。

横軸の単位は、当量/時間で表わされている。

縦軸は、それぞれのメチルビニルエーテル仕込

み速度で重合を行なったとき生成した共重合体の分子量を比粘度であらわしたものである。

各○印、△印、□印は、重合開始剤としてそれぞれ、過酸化ラウロイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルを用いて重合をおこなったものである。

いずれの場合も、明らかにメチルビニルエーテルの仕込量を増減して重合をおこなうと、得られる共重合体の比粘度(分子量)を、ほぼ直線的に制御することができることがわかる。

また、□印は、一方のモノマーである無水マレイン酸の濃度を变化させた場合の、メチルビニルエーテル仕込み速度と、それぞれの仕込み速度に対応する共重合体の比粘度をあらわしたものである。これより重合開始前に仕込んでいる無水マレイン酸の量を変化させた場合でも、同様にメチルビニルエーテル仕込み速度を増減させることにより、得られる共重合体の比粘度(分子量)を制御することができる。

反応終了後共重合体は、スラリー状で反応器よ

り取出される。

(発明の効果)

本発明の分子量制御方法により重合時に使用する反応開始剤の量を1/4以下に低減することが可能となった。

したがって本発明の方法により種々のグレードの品質要求にも対応することが可能である。

以下に本発明の方法を実施例および比較例によって説明する。

#### 実施例 1

攪拌装置、環流式冷却器と内部温度調節装置を有する5ℓ反応缶に無水マレイン酸188gとベンゼン2480gを張り込み溶解した。

そののち、内部温度を80℃に維持しながら、反応器底部よりメチルビニルエーテルを1時間あたり50mℓの速度( $X_1$  当量/時間)でトータル量 $Y_1$  mℓを連続して仕込んだ。

重合開始剤として過酸化ラウロイル4.8gのベンゼン800mℓ溶液を1時間あたり50mℓの速度で連続して仕込んだ。

共重合体を得られた。

#### 実施例 4

実施例1と同様に反応を行った。

ただし、重合開始剤は過酸化ラウロイルに変えて2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを9.6g使用した。

メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり46mℓ( $X_4$  当量/時間)でトータル量 $Y_4$  mℓを連続して仕込んだ。

4.5時間反応を行ったのち比粘度0.31の共重合体を得られた。

#### 実施例 5

実施例4と同様に反応を行った。

ただし、メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり26mℓ( $X_5$  当量/時間)でトータル量 $Y_5$  mℓを連続して仕込んだ。

9時間反応を行ったのち比粘度0.17の共重合体を得られた。

#### 実施例 6

実施例4と同様に反応を行った。

6時間反応を行ったのち反応管内部を冷却し共重合体スラリーを得た。

このスラリーより溶媒を減圧除去すると白色粉末が得られた。

この共重合体の比粘度は0.62であった。

また、反応は穏やかに進行し急激な発熱は見られなかった。

#### 実施例 2

実施例1と同様に反応を行った。

ただし、メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり25mℓ( $X_2$  当量/時間)でトータル量 $Y_2$  mℓを連続して仕込んだ。

10.5時間反応を行ったのち比粘度0.28の共重合体を得られた。

#### 実施例 3

実施例1と同様に反応を行った。ただし、メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり78mℓ( $X_3$  当量/時間)でトータル量 $Y_3$  mℓを連続して仕込んだ。

4.5時間反応を行ったのち比粘度1.02の

ただし、メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり72mℓ ( $X_6$  当量/時間)でトータル量  $Y_6$  mℓ を連続して仕込んだ。

3時間反応を行ったのち比粘度0.55の共重合体が得られた。

#### 実施例7

実施例1と同様に反応を行った。

ただし、重合開始剤は過酸化ラウロイルに代えて過酸化ベンゾイルを9.6g使用した。

メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり46mℓ ( $X_7$  当量/時間)でトータル量  $Y_7$  mℓ を連続して仕込んだ。

4時間反応を行ったのち比粘度0.64の共重合体が得られた。

#### 実施例8

実施例7と同様に反応を行った。

ただし、メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり26mℓ ( $X_8$  当量/時間)でトータル量  $Y_8$  mℓ を連続して仕込んだ。

6時間反応を行ったのち比粘度0.33の共重

合体が得られた。

#### 実施例9

実施例1と同様に反応を行った。

ただし、無水マレイン酸を282g、過酸化ラウロイルを9.6g使用した。

メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり46mℓ ( $X_9$  当量/時間)でトータル量  $Y_9$  mℓ を連続して仕込んだ。

7時間反応を行ったのち比粘度0.45の共重合体が得られた。

#### 実施例10

実施例4と同様に反応を行った。

ただし、メチルビニルエーテルの仕込み速度は1時間あたり24mℓ ( $X_{10}$  当量/時間)でトータル量  $Y_{10}$  mℓ を連続して仕込んだ。

14.5時間反応を行ったのち比粘度0.24の共重合体が得られた。

#### 実施例11

実施例4と同様に反応を行った。

ただし、メチルビニルエーテルの仕込み速度は

1時間あたり29mℓ ( $X_{11}$  当量/時間)でトータル量  $Y_{11}$  mℓ を連続して仕込んだ。

9.5時間反応を行ったのち比粘度0.33の共重合体が得られた。

#### 比較例1

あらかじめ清浄にした容量1ℓの耐圧反応管に、無水マレイン酸35.9g、ベンゼン557.9g、過酸化ラウロイル0.20gを入れ溶解する。75℃にしたオイルバスに反応装置をつける。

温度が安定したらメチルビニルエーテルを高圧ポンプで24.5g ( $X_{12}$  当量/時間)でトータル量  $Y_{12}$  mℓ を連続して仕込んだ。

3時間の重合反応を行った反応液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターでBZを除去し白色粉末の製品を得る。

溶媒を除去したのち比粘度1.49の共重合体が得られた。

このとき重合圧力は最高2.2kgf/cm<sup>2</sup>になった。

比較例(一括仕込み)

管内攪拌装置、環流式冷却器と内部温度調節装置を有する5ℓの重合反応管に無水マレイン酸188gとベンゼン2480gを張り込み溶解した。

そののち内部温度を80℃に維持し、反応器底部より、メチルビニルエーテルを1時間あたり150mℓの速度で仕込んだ。

重合開始剤として、ジラウロイルパーオキシド14gのベンゼン100mℓ溶液を1時間かけて仕込んだ。

2時間重合を行ったのち反応器を冷却した。

得られたスラリーより、溶媒を減圧にて除去することにより、比粘度0.27の共重合体が得られた。この重合反応ではジラウリルパーオキシドを多量に使用するので短時間で反応が進行し、激しい発熱がみられた。

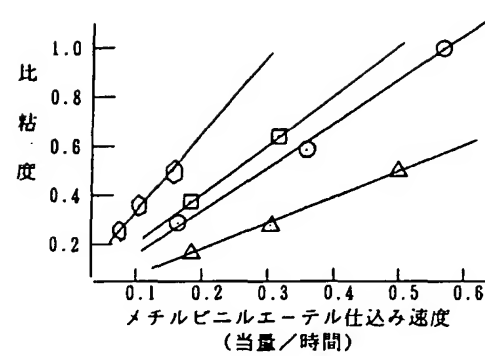
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は上記実施例において製造された無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の比粘度(分子量に相当する)のメチルビニルエーテルの仕込み速度依存性を表わしたグラフであり、横

軸がメチルビニルエーテルの仕込み速度、縦軸が比粘度の数値である。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社



4

CCCC	HH	HH	OOO	FFFFFF	FFFFFF	MM	MM	AA	NN	NN					
CC	CC	HH	HH	OO	OO	FF	F	FF	F	MMM	MMM	AAAA	NNN	NN	
CC		HH	HH	OO	OO	FF	F	FF	F	MMMMMMM	AA	AA	NNNN	NN	
CC		HHHHHH		OO	OO	FFFF		FFFF		MMMMMMM	AA	AA	NN	NNNN	
CC		HH	HH	OO	OO	FF	F	FF	F	MM	M	MM	AAAAAA	NN	NNN
CC	CC	HH	HH	OO	OO	FF		FF		MM	MM	AA	AA	NN	NN
CCCC	HH	HH		OOO		FFFF		FFFF		MM	MM	AA	AA	NN	NN

666	777777
66	77 77
66	77
66666	77
66 66	77
66 66	77
6666	77

4/4/02

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-215509

⑤ Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 平成3年(1991)9月20日
C 08 F 222/06	MLT	7242-4 J	
2/00	MDE	7107-4 J	
C 08 J 3/12	CER Z	7918-4 F	
// B 29 B 9/00		7729-4 F	
C 08 F 6/10	MFR	8016-4 J	
C 08 L 35:00		8016-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

④ 発明の名称 粒状化無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の製造方法

② 特 願 平2-250913

② 出 願 平2(1990)9月20日

優先権主張 ② 平1(1989)10月3日 ③ 日本(JP) ③ 特願 平1-258471

② 発 明 者 小 川 浩 広島県大竹市玖波6丁目8-5

② 発 明 者 小 河 義 美 広島県大竹市玖波4丁目13-5

⑦ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地  
会社

明 細 書

## 1. 発明の名称

粒状化無水マレイン酸-

メチルビニルエーテル共重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

逆円錐型の容器内の内壁に沿って公転するスクリュウ体を有し、該スクリュウ体が公転する際に同時に自転する構造を有する乾燥機の該容器上部から湿潤したスラリー状または粉末状原料を導入し、該容器下部から乾燥した製品を排出することを特徴とする、最大粒径600 $\mu$ m以上の粒子を有し、かつ、該最大粒径600 $\mu$ m以上の粒子の含有量が20%以上である粒径分布を有する粒状化無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粒状化された無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造する方法に関する。

さらに詳しくは、特殊な構造を有する乾燥機を使用することにより湿潤したスラリー状または粉末状の原料を乾燥するとともに粒状化し、一定の粒度分布に揃えることによりハンドリングを容易にし、かつ、種々の欠点を改良した粒状化無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造する方法に関する。

無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体は直鎖状の無水共重合体であって水溶性の高分子電解質化合物であり、従来は合成洗剤のビルダーなどに用いられていた。

最近では人体に対する無毒性、長期間にわたる安定性、粘着性、凝集性、保水性、剥離性などが優れているため薬剤、粘着剤等混合して貼付剤(パップ剤)等に用いられるようになってきた。

また、この共重合体を水、アルカリや各種アルコールと反応させることにより無水マレイン酸部分を開環したものも同様に水溶液の増粘剤や接着剤、洗剤の固着防止剤、スプレー式毛髪固定剤などとして、幅広く応用されている。



# 〔従来技術〕

従来、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体は、特公昭45-29193号公報に開示されているように出発原料モノマーである無水マレイン酸とメチルビニルエーテルをベンゼン等の溶媒を用い、密閉耐圧容器中において、ラジカル共重合反応により製造し、得られたポリマーを、スラリー状で反応器から取り出し、溶媒を除去することにより、粉末状の共重合体が製造されていた。また、特開昭64-14222号公報にはメチルビニルエーテルを溶媒として用いて加圧下で重合を行い、粉末の共重合体を製造する方法が開示されている。

しかしながら、この粉末状重合体を前記のような用途に使用するため、反応器に仕込んだり、また溶解槽等に移しかえる際、微粉末が飛散し、反応装置等の周辺が粉末で汚れたり、また、作業員が粉塵を吸入し、気管等に悪影響をおよぼす。

また、水溶液やアルコール溶液を調製する際に、液面上に浮いてしまうため、“ままこ”状態にな

りやすく、溶解作業所要時間が長くなる等の問題がある。

最悪の場合には舞い上がった粉塵が静電気等による火花放電などの着火源で着火し、粉塵爆発を起こし、重大な事故につながる恐れがある。

このような問題を解決するために一定の粒度を有し、粉塵発生を抑制した無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造する方法が特開昭57-158214号公報〔USP 4, 370, 454に相当(発明の名称: マレイン酸無水物重合体の製造方法)〕に開示されている。

これは溶媒を用いずに過剰のビニルエーテル中に溶解した、無水マレイン酸を、石英粉末、酸化アルミニウム粉末などからなる粉末床の中で激しく転動させながら重合させ反応終了後、過剰のビニルエーテルモノマーを留去することにより、粒子径10 $\mu$ m~2cmを有する共重合体を製造する方法である。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前記の方法は重合体が石英粉末、

酸化アルミニウム粉末などからなる粉末床の中で処理される訳であるから、必然的に製品中にそれら粉末が混入してくるおそれがある。

また、当然のことながら、製造工程における管理が複雑になる。

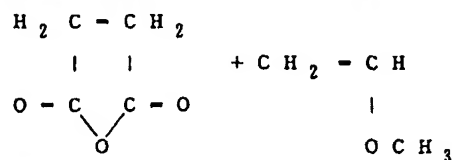
上記のような状況に鑑み本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成させた。

## 〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は

「逆円錐型の容器内の内壁に沿って公転するスクリュウ体を有し、該スクリュウ体が公転する際に同時に自転する構造を有する乾燥機の該容器上部から湿潤したスラリー状または粉末状原料を導入し、該容器下部から乾燥した製品を排出することを特徴とする、最大粒径600 $\mu$ m以上の粒子を有し、かつ、該最大粒径600 $\mu$ m以上の粒子の含有量が20%以上である粒径分布を有する粒状化無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の製造方法」である。

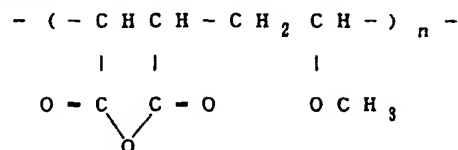
無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造する際の反応式は以下のように示される。



溶媒

→

重合開始剤



〔nは10~100000の範囲であり、重合開始剤の仕込み量やメチルビニルエーテルモノマーの添加速度、重合温度、連鎖移動剤の添加量をコントロールすることによってコントロールすることができる〕

以下に本発明の「粒状化無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の製造方法」について

使用する機器をブロック図で示した第1図を用いて詳細に説明する。

1-1が原料を仕込んで重合反応を行うための重合槽である。

この重合槽では、通常はベンゼンのような不活性な溶剤を製品である共重合体の分散溶媒として使用し、出発原料モノマーである無水マレイン酸およびメチルビニルエーテルを仕込んでラジカル重合開始剤の存在下、ラジカル共重合反応させる。

反応終了後の共重合体は、スラリー状で反応器より取出される。

反応器より取出された共重合体はベンゼン等溶剤の中に懸濁したスラリー状態のまま遠心濾過装置2-2に移送される。

遠心濾過装置2-2により、スラリー液中の大部分のベンゼンが除去され、共重合体はケーキ状になる。

しかしながら、このケーキ状の共重合体中にも未だ70~80%のベンゼンが含まれている。

次いで、ケーキ状の共重合体は、3-3で示さ

れる乾燥機に移送される。

本発明で言う湿潤したスラリー状または粉末状原料というのは70~80%のベンゼンが含まれているケーキ状の共重合体のことである。

そして、乾燥機中で、共重合体を攪拌しながら、減圧、加熱し残存している溶媒を除くことにより乾燥した最終製品である重合体を得られる。

本発明のポイントは前記ベンゼン等溶剤を70~80%含有したケーキ状の共重合体を乾燥する工程において、特定の構造を有する乾燥機を用いることにより一定の粒径分布を有する粒状化された乾燥無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体を製造するところにある。

3-3で示される特定の構造を有する乾燥機とは「逆円錐型の容器内の内壁に沿って公転するスクリュウ体を有し、該スクリュウ体が公転する際に同時に自転する構造を有する乾燥機」のことである。

この乾燥機の作用メカニズムと得られる効果について詳細に説明する。

3-4は逆円錐型の容器、3-5は容器内の内壁に沿って公転するスクリュウ体であり、このスクリュウ体は自転軸3-6を有しており、公転運動とともに自転運動を行なう。

通常、スクリュウ体の公転軸3-7は容器上部に設置されており、同自転軸3-6はユニヴァーサルジョイントを介して容器下部においてスクリュウ体下部と接続されている。

スクリュウ体の公転方向には制限はないが、スクリュウ体の自転方向は粉体と粒体の混合物が容器内の内壁に沿って下降するような方向、すなわち、スクリュウの掘りれピッチの向きと回転方向とを組み合わせる必要がある。

スクリュウ体の公転運動が容器内全体のケーキ状の共重合体を攪拌して粉碎し、粉碎された粉末状の重合体が容器の外部に取り付けられたジャケットからの加熱により乾燥される。

スクリュウ体の公転運動と自転運動の役割が完全に分れて入る訳ではないが、公転運動はケーキ状の共重合体全体を攪拌し、一定の粒度範囲に揃

える役割を有し、自転運動が物体の粉碎と下部方向への移送を行なう。

また、一般的に同一物質からなる粉体と粒体の混合物が水平方向に揺動させられると見掛けの比重の差により粒度の大なる部分（見掛けの比重が小さい）が自然に上部に集まり、粒度の大なる部分の隙間を降下した粉末状の部分（見掛けの比重が大きい）が自然に下部に集まる傾向があることは知られている。

本発明で用いられる乾燥機はこの性状を一部応用し、かつ、スクリュウ体の公転運動と自転運動を組み合わせることにより処理される物体の粒度を一定の範囲内に揃えて取り出すことができることに特徴を有する。

すなわち、上部に集まった粒度の大なる重合体自転運動するスクリュウにより適度な大きさに粉碎されながら下部に移送されて製品として取り出される。

逆円錐型の容器とスクリュウ体との大きさの関係は厳密に規定される訳ではないが、スクリュウ

体の長さは容器の傾斜した内壁の高さの  $1/2$  以上、好ましくは、 $3/4$  以上である。

$1/2$  未満だと容器内に充填できる重合体の量が少なく生産性が上がらない。

容器の傾斜した内壁とスクリー体との位置の関係は厳密に規定される訳ではないが、微粉末状の重合体の混入量を可能な限り少なくするためスクリー体の最下部が容器の最下部に位置するように設定するのが好ましい。

スクリー体の最上部の位置は公転運動による攪拌および粉砕効果、すなわち、公転速度の大小、容器の空間の利用効率（すなわち、capacity）との兼ね合いで適宜選定するのが好ましい。

逆円錐型の容器の円錐の度合いにも特に制限はないが、頂点の角度が  $15 \sim 60$  度、好ましくは、 $30 \sim 45$  度程度である。

スクリー体の直径は自転速度とともに物体を下方向へ移送する能力に影響するので処理能力との兼ね合いで決定される。

各機器の材質は腐蝕性のない金属、具体的には

れ、また、重合度の調節の容易なベンゼンが望ましい。

さらに重合反応は上記溶媒中で生成してくる共重合体の濃度が  $5 \sim 30\%$  の範囲、望ましくは  $10 \sim 30\%$  の範囲になるように行うのが好い。

共重合体の濃度が  $5\%$  以下の濃度範囲になるような条件で重合を行うと、多量の溶媒が必要となり、それを回収・精製する費用がかかるため不経済である。

また、多量の溶媒を必要とするということは必然的に設備規模が大となるため、設備経済性の観点からも望ましくない。

一方、生成してくる共重合体の濃度が  $20\%$  を超えるような条件で行うと、精製した共重合体が反応器内に固着し、反応器からの抜き取りが困難となる。

また、上記の濃度範囲内における高目の共重合体濃度で重合を行う場合は、米国特許 3532771 号に示される各種固着防止剤を使用して重合を行っても良い。

通常のステンレススチール程度のものであれば問題はない。

この乾燥時に乾燥用の気体を乾燥機底部に設けられた気体導入管より適宜乾燥機内部に導入しながら乾燥することにより、より精度よく一定の粒径分布を有する共重合体を得ることができる。

さらに、重合槽には攪拌装置および反応熱を除去し反応温度を制御するための熱媒循環装置を取り付けるのが好ましい。

また、蒸発した未反応モノマー等の有機成分を冷却回収する凝縮器を有していてもよい。

重合反応は、沈殿重合により行われる。

重合反応に用いる溶媒はモノマーが可溶でかつ、共重合体が不溶であり、かつ、不活性なものであれば種々のものが使用可能である。

具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系の溶媒や、クロロホルム、塩化メチレンや各種含ハロゲン溶媒やそれらの共沸混合物等が使用可能である。

それらの中でも容易に高重合度の重合体を得ら

ラジカル重合開始剤としては、種々の有機過酸化物が幅広く使用可能である。

また、仕込方法は反応開始時に一括して全量を仕込んでも良いし、また、反応中連続して仕込み続けても良い。

ラジカル重合開始剤は、その種類や目的とする共重合体の分子量によって全仕込原料の  $5\%$  以下の任意の割合で使用される。

$5\%$  を超える場合は、共重合体中にラジカル重合開始剤が残留し、共重合体の純度が低下する。

共重合体を製造するための一方の原料モノマーである無水マレイン酸は重合開始前最初に反応器に投入し、溶媒で溶解する。

次いで、もう一方のモノマーであるメチルビニルエーテルを逐次仕込みで仕込みながら、重合反応を行うのが好ましい。

無水マレイン酸と溶媒の最初の仕込量によって重合終了後に得られる共重合体の固型分濃度が決まるので無水マレイン酸の仕込量は、 $3\%$  から  $32\%$  の間で重合を行う。

メチルビニルエーテルは必ずしも逐次仕込みで仕込む必要はなく、特公昭45-29193号公報に示されるように重合に必要な量を重合開始前に反応器にあらかじめ仕込んでおいても良い。

逐次仕込みでメチルビニルエーテルを仕込む場合は過剰のメチルビニルエーテルが一部分液面から気相部分へ蒸発するので、メチルビニルエーテルの仕込全量が理論量の1~10モル倍、望ましくは1~3モル倍になるように調節しながら行なう。10モル倍を超える場合はメチルビニルエーテルの使用量が多くロスが大きくなるので好ましくない。

無水マレイン酸およびメチルビニルエーテルの共重合体の最適重合温度は使用するラジカル重合開始剤の種類や溶媒の種類によって異なるが、20℃~100℃の範囲、望ましくは、40℃~80℃で行われる。

共重合体は該無極性溶媒には不溶であるので、重合の進行と共に沈殿して分離してくる。

重合反応で生成した共重合体は溶媒中のスラリー

状態で反応器から取出される。

このスラリー状の重合体はそのまま、もしくは遠心分離や減圧濾過により溶媒を一部分濾過したのち、乾燥工程に処される。

本発明で述べている湿潤共重合体とはこれらの溶媒を30%~75%含む流動性のない共重合体のことをさす。

乾燥は、加熱下および減圧下でおこなうのが望ましく湿潤重合体中に残留する溶媒をほぼ完全に除くために行う。

前記のような用途に用いる場合に残留が許容される溶媒の濃度は1%程度である。

乾燥時に適当な条件を定めることにより、乾燥した共重合体を球状化された粒子として取出すことができる。

例えばドラム型容器部分が公転するメカニズムを有する回転式床式乾燥器等を用いて減圧下で、湿潤共重合体を転動させながら乾燥を行うことにより一定の粒度分布を有する粒状共重合体を得ることができる。

さて、次に本発明の製造方法により得られる粒状化された無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体<sup>※</sup>という意味について詳細に記述する。

すなわち、“粒状化された”とは前記のように従来から製造され販売されていたほとんどの無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体が粒子径の小さい顆粒状、かつ、粒状物の少ない、言わば“粉末の範疇に入る”ものであるのに対して本発明においては最大粒径600 $\mu$ m以上の粒子を有し、かつ、該最大粒径600 $\mu$ m以上の粒子の含有量が20%以上である粒径分布を有する粒子であることを意味する。

なお、従来から製造され販売されていたほとんどの無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の粒子径は具体的には最大粒径の粒子が高々200~600 $\mu$ mのものである。

600 $\mu$ mを超える粒度、例えば、1000 $\mu$ m程度を有するものの含有量もゼロではないが、その含有量は0.5%を超えるようなものはなかった。

ごく一部のもの、具体的には、前記特開昭57-158214号公報[USP 4,370,454に相当(発明の名称:マレイン酸無水物重合体の製造方法)]に開示されている粒子径10 $\mu$ m~2cmを有する共重合体である。

また、本発明における粒径の数値600 $\mu$ m以上の上限の値は乾燥時の乾燥機の回転条件および熱風の吹き込み条件などに依存するが、概略4000 $\mu$ m前後である。

なお、本発明において述べる粒子の粒径とはJIS Z8801で規定された標準ふるい/網ふるいを用いて測定した。

粒径分布はロータップ型ふるい振盪機によって測定した。

177 $\mu$ m~4.6mmの網目を有する各種標準ふるいを使用して共重合体50gを10分間ふるい振盪をかけることにより分粒した。

各ふるい上に残った顆粒状共重合体の重量百分率によって粒径分布を表わした。

以下実施例及び比較例を挙げて本発明の方法を

具体的に説明する。

#### 実施例1〔湿潤ポリマーの調製〕

還流式冷却器と内温調節装置を有する200ℓ反応に無水マレイン酸12.56kgとベンゼン180kgを張り込み溶解した。

そののち、内温を80℃に維持し、反応器底部よりメチルビニルエーテル22.5ℓを4.5時間かけて、また過酸化ラウリル18gのベンゼン10ℓ溶液を4.5時間かけて仕込んだ。

仕込終了後反応器内部を冷却し、固型分10%の共重合体スラリーを得た。

このスラリーを遠心分離濾過装置で処理し、溶媒を除くことにより固型分約30%の湿潤共重合体を得られた。

#### 実施例2

熱媒加熱および内部の減圧可能な50ℓの「逆円錐型の容器内の内壁に沿って公転するスクリュウ体を有し、該スクリュウ体が公転する際に同時に自転する構造を有する乾燥機」に、湿潤共重合体20kgを投入し、熱媒温度100℃に、減圧

度50～60Torr回転数37rpmにて回転揺動させながら8時間、乾燥をおこなった。

その結果、無色顆粒状の共重合体を得られた。

粒径分布はロータップ型ふるい振盪機によって測定した。177μm～4.6mmの綱目をもつ各種ふるい（ふるいサイズ：200mmφ）を用いて共重合体50gを10分間、ふるい振盪をかけることにより分粒した。

各ふるい上に残った顆粒状共重合体の重量百分率によって粒径分布をあらわした（図2-1～図2-3）。

#### 実施例3

実施例2で使用した乾燥機に実施例1の湿潤共重合体20kgを投入し、回転数37rpmにて回転揺動させながら大気圧で加熱温度120℃にて溶媒を留出させた。

大部分の溶媒の留出が終ったのち徐々に系内を100Torr以下まで減圧にし、共重合体の温度が70℃に達したらN<sub>2</sub>を乾燥機底部より3m<sup>3</sup>/hrで流した。

乾燥終了した共重合体は無色粒状であり、従来のように粉体が舞い上ることはなかった（図3-1、図3-2）。

上記実施例において測定された粒径分布をヒストグラムで表わした図面を図2-1～図3-2から示す。

また、比較のために市場に出回っているほとんどの粉末状の無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の粒径分布を表わした図4-1、図4-2を示した。

併せて各段階の綱目を通過したものの重量を%表示したものを表1-1から表3-2に示す。

（以下余白）

表1-1（図2-1の粒度分布）

フルイの目	容積比率（%）
4760以上	5.7
4760～1000	72.1
1000～840	5.7
840～590	7.7
590～350	6.1
350～177	2.4
177未満	0.4

表1-2（第2図の粒度分布）

フルイの目	容積比率（%）
4760以上	0
4760～1000	85.8
1000～840	5.0
840～590	5.5
590～350	3.0
350～177	0.7
177未満	0.2

表 1-3 (第 3 図の粒度分布)

フルイの目	容積比率 (%)
4760以上	0.2
4760~1000	87.7
1000~840	4.2
840~590	4.2
590~350	2.8
350~177	0.8
177未満	0.2

表 2-2 (第 6 図の粒度分布)

フルイの目	容積比率 (%)
4000以上	1
4000~1680	16
1680~840	44
840~590	16
590~177	21
177未満	21

表 2-1 (第 5 図の粒度分布)

フルイの目	容積比率 (%)
4000以上	3.4
4000~1680	43.6
1680~840	37.6
840~590	7.6
590~177	6.0
177未満	1.8

表 3-1 (比較例 1 : 第 7 図の粒度分布)

フルイの目	容積比率 (%)
4000以上	0
4000~1680	0
1680~840	0
840~590	0
590~177	87
177未満	13

表 3-2 (比較例 2 : 第 8 図の粒度分布)

フルイの目	容積比率 (%)
4000以上	0
4000~1680	0
1680~840	0.2
840~590	0.2
590~177	58.6
177未満	41.0

(以下余白)

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の方法を実施するための装置の組み合わせフローシートである。

1-1 が原料を仕込み、重合反応を行うための重合槽である。2-2 が遠心濾過装置である。

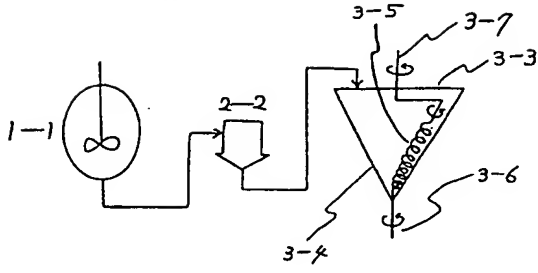
3-3 が本発明における必須要件を具備した乾燥機である。

第 2 図~第 8 図は実施例および比較例において測定された粒径分布をヒストグラムで表わしたグラフであり、横軸が対数尺で示した粒度、縦軸がそれぞれの粒度のものの含有量である。

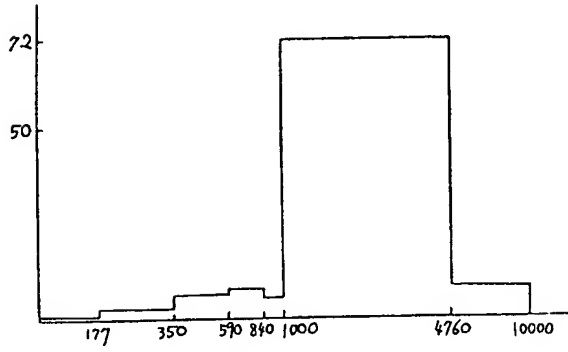
特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

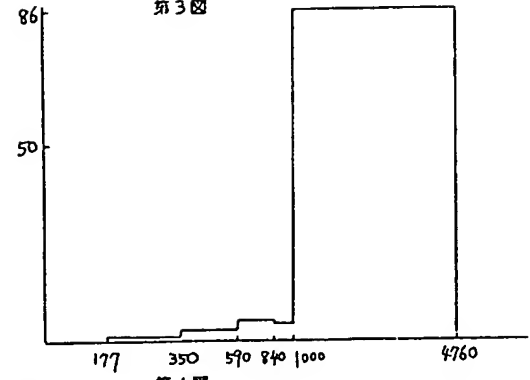
第1図



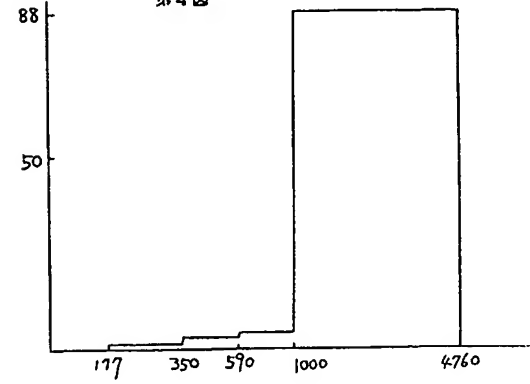
第2図



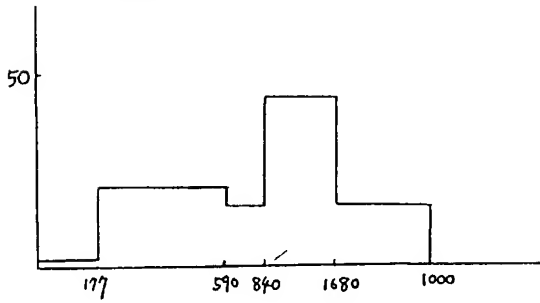
第3図



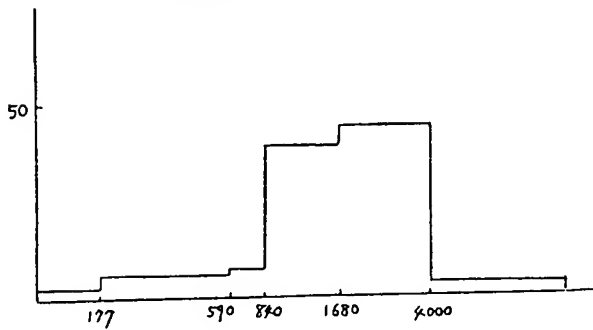
第4図



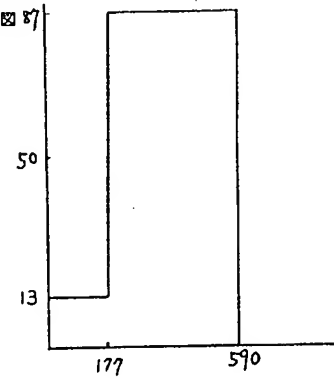
第5図



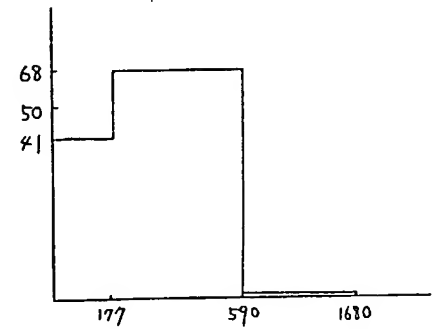
第6図



第7図



第8図



9/39/1

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

11540236

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 5330688 A2 19931214 <No. of Patents: 002>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 5330688	A2	19931214	JP 92133294	A	19920526 (BASIC)
JP 3221511	B2	20011022	JP 92133294	A	19920526

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 92133294 A 19920526

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 5330688 A2 19931214

DOCUMENT FEEDING DEVICE (English)

Patent Assignee: RICOH KK

Author (Inventor): KAMATA KENJI

Priority (No,Kind,Date): JP 92133294 A 19920526

Applic (No,Kind,Date): JP 92133294 A 19920526

IPC: \* B65H-003/56; B41J-013/10; B65H-001/04; B65H-003/52; G03B-027/62  
; G03G-015/00

JAPIO Reference No: ; 180160M000094

Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 3221511 B2 20011022

Priority (No,Kind,Date): JP 92133294 A 19920526

Applic (No,Kind,Date): JP 92133294 A 19920526

IPC: \* B65H-003/56; B65H-001/04; B65H-003/52

JAPIO Reference No: \* 180160M000094

Language of Document: Japanese

?



T 7/9

7/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008825906

WPI Acc No: 1991-329919/199145

XRAM Acc No: C91-142742

Regulating mol. wt. of maleic anhydride-polymethylvinyl-polyether  
copolymer - by adding polymethylvinyl polyether to maleic anhydride,  
already charged in reactor etc.

Patent Assignee: DAICEL CHEM IND LTD (DAIL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3221511	A	19910930	JP 9018749	A	19900129	199145 B
JP 2909554	B2	19990623	JP 9018749	A	19900129	199930

Priority Applications (No Type Date): JP 9018749 A 19900129

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 3221511	A		6		
JP 2909554	B2		5	C08F-222/06	Previous Publ. patent JP 3221511

Abstract (Basic): JP 3221511 A

Regulating copolymer comprises adding methylvinylether to maleic anhydride already charged in a reactor totally, with a hourly feed rate of 0.1-1.0 equiv. per the total maleic anhydride at the time of copolymer prodn.

ADVANTAGE - By controlling continuous addition rate of methylvinylether to maleic anhydride, the mol. wt. of the copolymer produced is controlled easily. By adopting the method, consumption of reaction initiator used during polymerisation is reduced to below 1/4 that of conventional method.

In an example Benzene 2,480g and maleic anhydride 188g were charged in a 5 litre reactor and heated to 80 deg. C. Methylvinylether in total amt. of 91 ml was continuously added to the content of the reactor with a feed rate of 50ml/hr.. After 6 hrs. of reaction, content of the reactor was cooled, so slurry of copolymer was obtd.. By removing solvent, white powder of copolymer with specific viscosity 0.62 was obtd.. (6pp Dwg.No.0/1)

Title Terms: REGULATE; MOLECULAR; WEIGHT; MALEIC; ANHYDRIDE; METHYL;  
POLYVINYL; POLYETHER; COPOLYMER; ADD; METHYL; POLYVINYL; POLYETHER;  
MALEIC; ANHYDRIDE; CHARGE; REACTOR

Derwent Class: A14

International Patent Class (Main): C08F-222/06

International Patent Class (Additional): C08F-002/06; C08F-216/18;

C08F-216-18; C08F-222/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F05; A04-F11; A10-B01

Plasdoc Codes (KS): 3003 0038 0230 0880 1417 2028 2066 2098 2116 2122 2318  
2368 2371 2393 2541 2559 2585 2589

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 04& 091 093 104 105 106 13- 155 157 264 266 267 27& 316 352  
355 369 387 393 398 402 414 512 516 518 575 583 589 679 691

Derwent Registry Numbers: 5235-U

?